

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-288368

(43)Date of publication of application : 04.11.1997

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/087  
G03G 15/08

---

(21)Application number : 08-099979

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 22.04.1996

(72)Inventor : KIGAMI YOSHIHIRO  
SATO YUKIHIRO

---

## (54) DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD USING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable miniaturization of a device without causing any problems concerning to the image quality due to miniaturization, for example, decrease in the image density caused by reduction of the film thickness of a photosensitive layer of a photoreceptor or production of paper powder on the photoreceptor when a post card is printed, and to suppress melt sticking of a toner on carrier particles, and thereby, to obtain high durability, to avoid a problem of contamination in an image due to deposition of an external additive on the photoreceptor, and to enable low temp. fixing.

**SOLUTION:** This developer consists of a toner and a carrier, and the toner particles contain a resin, a coloring agent and a charge controlling agent and have  $\leq 2 \times 10^5$  poise apparent viscosity at 130° C. Magnetic particles having  $\leq 90$ emu/g magnetic force measured in 2kOe magnetic field are added to the toner particles.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3503336

[Date of registration] 19.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-288368

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08			G 0 3 G 9/08	3 7 4
9/087			15/08	5 0 7 X
15/08	5 0 7		9/08	3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-99979

(22) 出願日 平成8年(1996)4月22日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 木上 嘉博

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化学  
株式会社茅ヶ崎事業所内

(72) 発明者 佐藤 幸弘

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化学  
株式会社茅ヶ崎事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 現像剤及びそれを用いる画像形成方法

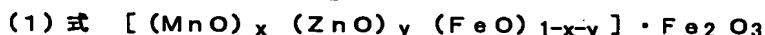
(57) 【要約】

【課題】 装置の小型化が可能であり、かつ小型化によって引き起こされる画像品質上の問題がなく、具体的には、感光体感光層の膜減りに起因する画像温度低下がなく、葉書通紙等による感光体上への紙粉跡発生がなく、キャリア粒子へのトナーの融着が抑制できるために耐久性が高く、感光体への外添剤の付着による画像汚染の問題もなく、しかも低温定着に対応できる現像剤及びそれを用いる画像形成方法を提供する。

【解決手段】 樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有してなる130℃における見掛け粘度が $2 \times 10^5$  ポイズ以下であるトナー粒子に対して、2kエルステッドの測定磁場における磁気力が90emu/g以下である磁性粒子が添加されているトナーとキャリアとからなることを特徴とする現像剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有してなる130℃における見掛け粘度が $2 \times 10^5$ ポイズ以下であるトナー粒子に対して、2kエルステッドの測定磁場における磁気力が90emu/g以下である磁性粒子が添加されているトナーとキャリアとからなることを



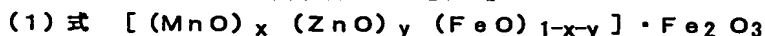
(ただし、式中、x、yはモル分率を表し、xは0.01~0.3、yは0.01~0.3の数値を表す)

【請求項3】 前記磁性粒子の粒子形状が八面体状であることを特徴とする請求項1または2に記載の現像剤。

【請求項4】 前記磁性粒子の窒素吸着法による比表面積が4.0m<sup>2</sup>/g以下であることを特徴とする請求項1ないし3に記載の現像剤。

【請求項5】 前記トナー粒子100重量部に対し、前記磁性粒子が0.6~5重量部含有されていることを特徴とする請求項1ないし4に記載の現像剤。

【請求項6】 前記キャリアが樹脂で表面被覆されていてもよい鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項



(ただし、式中、x、yはモル分率を表し、xは0.01~0.3、yは0.01~0.3の数値を表す)

【請求項9】 前記磁性粒子の粒子形状が八面体状であることを特徴とする請求項7または8に記載の画像形成方法。

【請求項10】 前記磁性粒子の窒素吸着法による比表面積が4.0m<sup>2</sup>/g以下であることを特徴とする請求項7ないし9に記載の画像形成方法。

【請求項11】 前記トナー粒子100重量部に対し、前記磁性粒子が0.6~5重量部含有されていることを特徴とする請求項7ないし10に記載の画像形成方法。

【請求項12】 前記キャリアが樹脂で表面被覆されていてもよい鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項7ないし11に記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プリンター、デジタルおよびアナログ複写機、ファクシミリなどに利用される現像剤に関し、また電子写真方式を応用した画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、電子写真方式では、各種の光導電性物質とバインダ樹脂とを主成分とする感光層をアルミニウム等の金属等の基体上に被覆せしめた有機光導電性感光体（通常はドラム状に加工された感光体ドラム）上に、種々の手段により静電荷の電気的潜像を形成し、該静電潜像を粉体からなる現像剤で現像し、必要に応じて紙あるいはフィルム等の基材上に粉体を転写した後、

特徴とする現像剤。

【請求項2】 前記磁性粒子が下記の(1)式で表される物質であることを特徴とする請求項1に記載の現像剤。

## 【数1】

1ないし5に記載の現像剤。

【請求項7】 直径が50mm以下である感光体ドラム上に形成される静電潜像を現像剤で現像する画像形成方法において、該現像剤が、樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有してなる130℃における見掛け粘度が $2 \times 10^5$ ポイズ以下であるトナー粒子に対して、2kエルステッドの測定磁場における磁気力が90emu/g以下である磁性粒子が添加されているトナーとキャリアとからなることを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 前記磁性粒子が下記の(1)式で表される物質であることを特徴とする請求項7に記載の画像形成方法。

## 【数2】

加圧、加熱等の方法により定着することが行われる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 近年、パーソナル化、省スペース化などの市場要求に伴い、複写機、プリンター等の電子写真装置の小型化が促進される傾向にある。これらの装置の小型化を達成するためには、感光体ドラムの小径化が望まれる。感光体ドラムとしては、円筒状等に加工されたアルミニウム等の導電性基体上に有機感光性物質を塗布した有機光導電性感光体ドラム、中でも電荷発生層と電荷輸送層等を順次塗布した積層型有機光導電性の感光体ドラムの採用が主流となっている。また、一般にこれらの小型の装置では低消費電力化の要求も伴うので、少ない定着エネルギーで充分定着するようなトナーが求められる。トナーとして低エネルギー定着を目指すすると、低い定着温度でも定着するのに十分な程度にトナーの熔融粘度が低い必要がある。

【0004】 前記の有機光導電性感光体ドラムは、その表面硬度がさほど高くないので、現像工程での現像剤との摺擦およびクリーニング工程での当接するクリーニング部材（クリーニングブレード等）による押圧等により、常にその表面が激しく研磨される状態におかれるので経時での感光層の膜減りを起こしやすい。感光層の膜減りによって、感光体ドラムの電気特性が劣化するので、結果として得られる画像は画像濃度の低下を招くという問題があった。特に、小径の感光体ドラムを採用する場合、上記の感光体の膜減り現象がより顕在化しやすいという問題が指摘されていた。

【0005】 これらの感光体の膜減り問題を回避して感光体の耐刷性を向上させるために、たとえば、ドラム感

光層の表面層を構成する樹脂として、ポリカーボネート樹脂を採用すれば表面の硬度や機械的強度が増すので、膜減りが緩和されて良好な耐刷性が得られやすい。従って、積層型有機光導電性感光体ドラムとしては、その表面の構成樹脂としてポリカーボネート樹脂を用いて構成した小径化ドラムを採用すれば、小型の画像形成装置での上記した問題が解消される傾向にあるので有効である。

【0006】上記したパーソナルタイプの小型の画像形成装置で顕在化する他の問題は以下の通りである。第1に、このような装置では葉書に印字する機会が多いのであるが、葉書などの厚紙の通紙によって感光体上に紙粉跡が発生しやすいという欠陥がある。紙粉跡は紙から発生する紙粉が感光体上に吸着して画像汚染を誘発する現象であって、画像品質面からは致命的な問題である。第2に、良好な定着性を得ようとする溶融粘度の低いトナーとする必要があるが、このようなトナーは、経時での使用によってキャリア粒子に対して非常に融着しやすく、結果としてキャリア粒子の抵抗をアップさせるので、画像濃度の低下を招いて現像剤としての寿命を早めるという問題がある。

【0007】このような問題を改良するためには、特公昭63-58354号公報や特開昭62-258472号公報等に記載されるように、マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )に代表される研磨性を有し、しかも比較的抵抗の無機微粒子をトナー粒子へ外添して改良することがよく行われる。ところが、表面層としてポリカーボネート樹脂を有する小径の感光体ドラムを採用した場合、これらのマグネタイト粒子は強固に付着しやすいので、得られる画像上にスポット状の欠陥となって現れ、画像を汚染するという問題が新たに発生することが判明した。これに関する有効な対策としては、現状ではさほど効果的な提案は見あたらず、実用上十分に満足する画質が得られない状態にあった。従って、小径の感光体ドラムとの組み合わせで画質を満足するような現像剤がないことは、感光体の小径化ひいては装置の小型化を行っていく上での制約となっていた。

【0008】本発明は、上記した現状に鑑み、その問題を解決すべくなされたものであって、その目的は、装置の小型化が可能であり、かつ小型化によって引き起こされる画像品質上の問題がなく、具体的には、感光体感光層の膜減りに起因する画像濃度低下がなく、葉書通紙等による感光体上への紙粉跡発生がなく、キャリア粒子へのトナーの融着が抑制できるために耐久性が高く、感光体への外添剤の付着による画像汚染の問題もなく、しかも低温定着に対応できる現像剤及びそれを用いる画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らはかかる目的を達成すべく、小径の感光体ドラムを採用する小型の装

置において良好な画質や定着性が得られる現像剤を目指して鋭意検討した結果、特に直径50mm以下の小径の感光体ドラムを用いた場合に、特定の溶融粘度を有するトナー粒子と特定の磁気特性を有する磁性粒子とキャリアとを用いれば良好な画質と定着性が得られることを見だし本発明に到達した。

【0010】すなわち、本発明の要旨は、樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有してなる130℃における見掛け粘度が $2 \times 10^5$ ポイズ以下であるトナー粒子に対して、2kエルステッドの測定磁場における磁気力が90emu/g以下である磁性粒子が添加されているトナーとキャリアとからなることを特徴とする現像剤に存する。

【0011】また、直径が50mm以下である感光体ドラム上に形成される静電潜像を現像剤で現像する画像形成方法において、該現像剤が、樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有してなる130℃における見掛け粘度が $2 \times 10^5$ ポイズ以下であるトナー粒子に対して、2kエルステッドの測定磁場における磁気力が90emu/g以下である磁性粒子が添加されているトナーとキャリアとからなることを特徴とする画像形成方法に存する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、小径の感光体ドラムを用いる装置で生ずる不具合を解決し、良好な画像を得るものである。本発明を構成する感光体ドラムとしては、たとえばセレン、ヒ素-セレン、セレン-テルル、アモルファスシリコン等の無機系のものやジアゾ化合物、色素等の有機系のものが挙げられる。

【0013】装置の小型化のためには、小径の感光体ドラムが望まれており、通常は直径50mm以下が採用され、より小径化を望む場合は40mm以下のサイズが採用され、さらには30mm以下のサイズの採用も提案されている。しかし、前述のように、従来の現像剤では感光体ドラムが小径の場合、画像品質が劣悪となり、装置自体は小型化を達成するものの画像品質面では満足すべき結果は得られない。その点、本発明によれば、小径ドラムの場合に良好な画像が得られるため、良好な性能の小型装置が実現可能である。

【0014】前記の感光体ドラムのうち、製造のしやすさ、電気的および光学的な性能、コスト、安全性等の面から、特に有機系の感光体ドラムが好適である。有機系の感光体ドラムの中でも、電荷発生層と電荷輸送層(表面層)とを有する積層型有機光導電性感光体ドラムであるのが特に好ましい。また、この表面層を構成するバインダ樹脂がポリカーボネート樹脂であれば、繰り返し使用による感光体の膜減りが少なく、従って感光体の電気特性の悪化が少ないので好適である。

【0015】感光体ドラムの直径に関して従来から知られている画像形成方法と本発明の方法との画質の差を比較すると、以上の感光体ドラムの中では、直径が50mm

m以下のものでは明らかに本発明の画質が優れており、直径40mm以下のものではその差はより顕著になる。直径30mm以下のものでは、従来の画像形成方法では到底実用に耐える画質は得られないのに対して、本発明の方法では良好な画質が得られ、その差は極めて大きく本発明の優位性が明らかである。

【0016】一方、トナー粒子はバインダ樹脂、着色剤、帯電制御剤、必要に応じて添加される磁性粉、その他の物質等を熔融混練し、粉碎し、分級した微粉末であり、本発明に係わる現像剤においては、トナー粒子に特定の磁性粒子を添加したトナーとキャリアとを有する構成を有する。

【0017】前記トナー粒子構成成分のうち、バインダ樹脂としては、トナーに適した公知の種々のものが使用できる。例えば、ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体（スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体及びスチレン-アクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体（スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸オクチル共重合体及びスチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン- $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル共重合体及びスチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂

（スチレンまたはスチレン置換体を含む単独重合体または共重合体）、塩化ビニル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、キシレン樹脂並びにポリビニルブチラール樹脂等があるが、本発明に用いるのに特に好ましい樹脂としては、スチレン系樹脂、飽和もしくは不飽和ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂を挙げることができる。また、上記樹脂は単独で使用するに限らず、2種以上を併用することもできる。さらに、特公昭50-23354号公報、特開昭50-44836号公報等に記載される架橋系バインダ樹脂、あるいは特公昭55-6895号公報、特公昭63-32180号公報等に記載される非架橋系バインダ樹脂も使用できる。

【0018】本発明において、トナー粒子の130℃における見掛け粘度は $2 \times 10^5$ ポイズ以下である必要が

ある。また、130℃における見掛け粘度が $1 \times 10^5$ ポイズ以下であるのが望ましい。このような見掛け粘度の範囲にすれば低エネルギー定着のトナーが得られる。一方、この範囲を超えて見掛け粘度が高い場合には、低エネルギー定着に対応できないので好ましくない。トナー粒子の見掛け粘度の測定は、フローテストCF-T-500（島津製作所製）を用いて下記の条件で行う。

シリンダ圧力：20.0 kgf/cm<sup>2</sup>

ダイ：直径1mm、長さ1mm

昇温速度：6.0℃/分

余熱時間：300秒

【0019】トナー粒子の130℃における見掛け粘度を前記の範囲とするために、分子量の調節等によってバインダ樹脂の見掛け粘度自体を同様の範囲とするのが望ましい。例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により得られる分子量のピークを2山あるいはそれ以上とし、それぞれの分子量等を調節するなどの方法が挙げられるが、樹脂として見掛け粘度が前記範囲でない場合であっても、トナー粒子の製造条件等によって前記のトナー粒子として好ましい範囲に到達できる場合もあるので必ずしもこの限りではない。

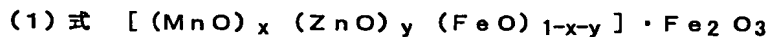
【0020】また、トナー粒子のガラス転移温度は、示差熱分析装置で測定したときの転移温度（変曲点）が50℃以上であるのが好ましい。ガラス転移温度が50℃未満の場合、長期保管時の熱安定性が悪く、トナーの凝集や固化を招き使用上問題がある場合がある。着色剤としては、従来から用いられるものであれば、特に制限されるものではなく、任意の適当な顔料や染料が使用できる。例えば、酸化チタン、亜鉛華、アルミナホワイト、炭酸カルシウム、紺青、鉄黒、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン系染顔料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアルルメタン系染料、アントラキノン染料、モノアゾ及びジスアゾ系染顔料などを相当するトナーの色に合わせ単独または適宜混合して用いる。着色剤の含有量は、現像により可視像を形成することができるようトナーを着色するに十分な量であればよく、例えばバインダ樹脂100重量部に対して3~20重量部とするのが好ましい。

【0021】トナーの帯電極性に関し、使用するバインダ樹脂の組成により帯電制御する方策も考えられるが、通常は各種公知の帯電制御剤をトナー構成成分として添加することが行われる。正帯電性トナーを得るための帯電制御剤としては、例えば、各種ニグロシン化合物、特公平1-54694号公報、特公平1-54695号公報、特公平1-54696号公報等に記載される4級アンモニウム塩化合物、特開昭51-455号公報、特公昭63-57787号公報、特公平2-501506号公報等に記載されるトリフェニルメタン化合物、特開平

3-119364号公報、特開平3-202856号公報、特開平3-217851号公報等に記載されるイミダゾール誘導体やイミダゾール類の金属錯体等が挙げられる。また、負帯電性トナーを得るための帯電制御剤としては、例えば、クロム、鉄等の含金属アゾ染料、クロム、亜鉛等を含むアルキルサリチル酸の金属錯体または金属塩等が挙げられる。

【0022】本発明では、現像剤として正帯電性であるのが好ましく、中でも、ニグロシン化合物、4級アンモニウム塩化合物及びトリフェニルメタン化合物の中から選ばれる少なくとも1種の帯電制御剤を含有する正帯電性トナーを含む正帯電性の現像剤であるのが好適である。上記した帯電制御剤をトナーに含有させる方法としては、トナー粒子内部に添加する方法と外添する方法とがある。内添する場合、これら化合物の使用量は、前記バインダ樹脂100重量部に対して、通常0.05~20重量部、好ましくは0.1~10重量部の範囲で用いられる。また、外添する場合は、樹脂100重量部に対して、0.01~10重量部が好ましい。上記添加範囲内で、帯電制御剤の内添と外添を組み合わせて行ってもよい。

【0023】この他、熱特性や物理特性を改良する目的でトナー粒子中に内添する助剤としては、公知のものが使用可能であるが、例えば、ポリアルキレンワックス、パラフィンワックス、高級脂肪酸、脂肪酸アミド、



【0026】(ただし、式中、x、yはモル分率を表し、xは0.01~0.3、yは0.01~0.3の数値を表す)

これらの物質は、フェライト粒子として知られる物質の一つである。フェライト粒子は、例えば、同形状、同粒子径のマグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )微粒子に比較して低い磁気力の値を有する場合が多く、これによって本質的に粒子同士の凝集が発生しにくくなって、感光体表面への吸着も相対的に緩和され画像汚染も抑制されるものと考えられる。

【0027】また、これらの磁性粒子の粒子形状が八面体状であることが望ましい。その場合、八面体形状を損なわない範囲において公知の方法で粒子の角取り処理が施されてもよい。粒子径が八面体状でない場合、例えば、球状の場合は葉書通紙等による感光体上の紙粉跡を掻き取る研磨効果が少なく、針状の場合は、感光体への吸着し易い問題があり、いずれも画像の汚染が発生するので好ましくない。

【0028】一方、前記磁性粒子は窒素吸着法による比表面積が $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。比表面積が前記範囲より大きい場合は、致命的な画像汚染を引き起こし易くなるので好ましくない。その原因として、比表面積が前記範囲を超えて大きい場合には、相対的に磁性粒子の粒子径は小さくなるので、そのような粒

金属酸等が挙げられる。その添加量は、バインダ樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましい。トナー粒子の製造方法としては、上記の各成分を混合した後、ニーダー等で混練し、冷却後、粉碎し、分級すればよい。

【0024】本発明に係わる現像剤では、以上述べたようなトナー粒子に対して2kエルステッドの測定磁場における磁気力が $90\text{emu/g}$ 以下である磁性粒子が添加されている。磁気力が前記範囲より大きい場合には、連続実写等において、致命的な画像汚染を引き起こすので好ましくない。その原因の一つとしては、そのような磁性粒子は、現像剤中で磁気吸引による微粒子同士の凝集を生じやすく、これらの凝集体は感光体上に現像された場合、感光体表面に強固に吸着して画像汚染の原因となることが推定できる。磁気力は好ましくは $85\text{emu/g}$ 以下である。なお、磁気力は、市販のB-Hトレーサー、例えば直流磁化特性自動記録装置Model BHU-60(理研電子社製)等を用い、測定磁場2kエルステッドでの試料重量当たりの磁化の強さを測定することによって得られる。本発明に係わる磁性粒子としては、下記の(1)式で表される物質であることが望ましい。

【0025】

【数3】

子は感光体に吸着されやすく、感光体表面に強固に吸着して画像汚染を引き起こすものと推定される。なお、本発明において、窒素吸着法による比表面積は、流動式比表面積自動測定装置フローソープ2300(島津製作所製)を用いて測定した。

【0029】磁性粒子の製造方法としては、湿式法、乾式法を問わず公知の各方法が挙げられ、例えば、必要な金属酸化物を混合した後、高温で焼成して粒子を得る方法が例示できるが、これに限定されない。本発明に係わる磁性粒子の使用量としては、トナー粒子100重量部に対し、前記磁性粒子が0.6~5重量部含有されるのが好ましく、より好ましくは0.6~3重量部がよい。磁性粒子のトナー粒子への添加方法としては、スーパーミキサー(カワタ社製)等の高速流動式混合機で乾式混合(いわゆる外添)すればよい。

【0030】本発明に係わる磁性粒子は、上記したような利点を有するものの、磁性粒子の添加のみでは現像剤として十分な流動性が得られない場合があるので、その目的で流動性向上剤を併用して添加することが望ましい。トナー粒子としての流動性が不足する場合はトナー粒子同士の凝集が激しくなるので、結果として磁性微粒子同士の凝集を招きやすく、これら凝集体の感光体への吸着を悪化させることがある。この現象は、特に、表面摺擦頻度の高い小径ドラムでは致命的な画像汚染を引き

起こす原因となる。

【0031】流動性向上剤としては、公知のいずれのものであってもよいが、特に酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの金属酸化物微粒子であるのが好ましい。これらの金属酸化物は平均一次粒子径が5～100nmであるのがよく、各種の疎水化処理剤で疎水化処理されているのがよい。特に、ジメチルジクロルシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコン化合物などで疎水化処理された酸化ケイ素微粒子であるのがより好ましい。

【0032】これらの流動性向上剤の使用量は、トナー粒子100重量部に対し、流動性向上剤が0.05～0.5重量部含有されるのが好ましい。本発明に係わる現像剤は、トナーとキャリアとを混合した、いわゆる2成分系現像剤として用いられる。また現像剤の帯電極性としては正負いずれであってもよいが、本発明に特に好適なのは、正の帯電制御剤を含有させた正帯電性のトナーを用い、キャリアと組み合わせて正帯電性の2成分系現像剤として用いるのが最適である。

【0033】トナー粒子の平均粒径は5～20μm为好適であり、2成分系現像剤で用いられるキャリアとして

スチレン系樹脂	100部
(モノマー重量比：スチレン／n-ブチルアクリレート＝82／18、GPCによる分子量のピークが0.5万と40万にある2山状の非架橋樹脂)	
ニグロシン系染料帯電制御剤	1部
(ボントロンN-04、オリエント化学社製)	
カーボンブラック	5部
(三菱カーボンブラック#40、三菱化学社製)	
低分子量ポリプロピレン	2部
(ビスコール550P、三洋化成社製)	

【0037】上記の各成分を混合、混練、粉碎し、分級して平均11μmの正帯電性の黒色トナー粒子を得た。このトナー粒子のフローテストによる130℃での見掛け粘度は、 $8.4 \times 10^4$ ポイズであった。このトナー粒子100部に対して、 $[(MnO)_{0.1}(ZnO)_{0.05}(FeO)_{0.85}] \cdot Fe_2O_3$ で表される磁性粒子(八面体形状、比表面積 $3.0m^2/g$ 、飽和磁化 $81emu/g$ )を2部と疎水化処理二酸化ケイ素(商品名アエロジルR972、日本アエロジル社製、平均一次粒子径約16nm)0.2部とをスーパーミキサにて外添処理した。得られたトナー8部とフッ素系樹脂で表面被覆された平均粒子径約50μmの鉄粉キャリア100部とを混合、攪拌し正帯電性の2成分系現像剤を作製した。

【0038】次に、この現像剤を用い、感光体ドラムとして表面層の樹脂がポリカーボネート樹脂である直径30mmの積層型有機光導電体を用いた市販の複写機を評価装置として実写テストを行った。実写テストに使用した補給用のトナーは、上記現像剤用に用いられたトナーと同一組成物のものである。実写環境は25℃、50%RHにて行った。

は、特に制限はないが、その表面を樹脂等により表面被覆されてもよい平均粒径10～200μmの鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉等が使用できる。特に、表面被覆された鉄粉が望ましい。キャリアの表面被覆を行うための樹脂としては、フッ素系樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。キャリアとトナーとの混合重量比は100：1～20、より好ましくは100：2～15がよい。

【0034】なお、本画像形成方法としては、感光体ドラムとトナーの荷電極性が異極性の場合の正規現像方法および同極性の反転現像方法が知られているが、いずれにも適用可能である。通常、正規現像方法は複写機等で、反転現像方法はレーザービームプリンター等で用いられる方式である。

#### 【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。なお、下記実施例および比較例中、単に「部」とあるのは、いずれも「重量部」を意味するものとする。

#### 【0036】実施例1

【0039】なお、実写方法としては、まず、官製葉書を200枚連続コピーして転写性の確認を行った後、通常のコピー用紙で9800枚の連続実写を行って耐久性を確認した(現像剤通算で10000枚)。その結果、感光体上の葉書通紙による紙粉跡の発生は一切認められなかった。また、10000枚後の画像濃度も十分高くほとんど初期の状態と遜色がなかった。また、その他の画質も全く問題がなく、良好な耐久性を有することがわかった。さらに、トナー添加剤の付着による画像汚染も全く発生しなかった。なお、10000実写後の感光体ドラムの膜減りの状況ははなはだ軽微であり、実用上問題のないことがわかった。また、トナーの定着性は良好であり、トナーの定着不良に起因する画像からの剥離は見られなかった。

#### 【0040】比較例1

実施例1で使用した磁性粒子の代わりにマグネタイト微粒子(八面体形状、比表面積 $3.0m^2/g$ 、飽和磁化が $91emu/g$ )に変更した以外は、実施例1と全く同様にして現像剤を作製し、実写評価を行った。その結果、葉書通紙での画像中抜けや紙粉跡発生は見られな

ったものの、連続実写の3000~4000枚後に画像上にスポット状の画像欠陥が見られるようになり、実写枚数とともに欠陥の増加傾向が認められ、実用上問題のあることがわかった。その時の感光体上にはマグネタイト微粒子の付着が観察された。

#### 【0041】比較例2

実施例1で使用した樹脂の代わりに、GPCによる分子量のピークが2万と60万にある2山状の非架橋樹脂（モノマー重量比は実施例1と同じ）を用いる以外は、実施例1と全く同様にして現像剤を作製し、実写評価を行った。なお、このトナー粒子のフローテストによる130℃での見掛け粘度は $2.5 \times 10^5$ ポイズであった。その結果、画質上の問題はなかったが、実写初期から定着性不良に起因する画像からのトナーの剥離が認められ、実用に耐えなかった。

#### 【0042】実施例2

実施例1において、実写評価用の装置として、感光体ドラムの表面層の樹脂がポリカーボネート樹脂である直径24mmの積層型有機光導電体を用いた市販複写機の改造機を用いる以外は、実施例1と全く同様にして評価を行った。その結果、感光体上の葉書通紙による紙粉跡の発生は見られなかった。また、10000枚後の画像濃度も十分高く、良好な耐久性を有することがわかった。さらに、トナー添加剤の付着による画像汚染も全く発生しなかった。

#### 【0043】実施例3

実施例1のトナー組成において、ニグロシン染料帯電制御剤を4級アンモニウム塩化合物（商品名ボントロンP

51、オリエント化学社）に変更する以外は、以下実施例1と全く同様にして、現像剤を作製し、実写評価を行った。その結果、感光体上の葉書通紙による紙粉跡の発生は見られなかった。また、10000枚後の画像濃度も十分高く、良好な耐久性を有することがわかった。さらに、トナー添加剤の付着による画像汚染も全く発生しなかった。

#### 【0044】実施例4

実施例1のトナー組成において、ニグロシン染料帯電制御剤をトリフェニルメタン化合物（クリスタルバイオレット、C. I. Basic Violet 3）に変更する以外は、以下実施例1と全く同様にして、現像剤を作製し、実写評価を行った。その結果、感光体上の葉書通紙による紙粉跡の発生は見られなかった。また、10000枚後の画像濃度も十分高く、良好な耐久性を有することがわかった。さらに、トナー添加剤の付着による画像汚染も全く発生しなかった。

#### 【0045】

【発明の効果】本発明の画像形成方法は、画質に起因する制約なしに装置の小型化、省スペース化が可能である。特に小径化した感光体ドラムを採用した装置で発生しやすい問題を容易に改良でき、具体的には以下の効果を有するのでその工業的利用価値は大きい。

- ①感光体の膜減りに伴う画像濃度の低下が少ない。
- ②葉書等の厚紙通紙等による紙粉跡の発生がない。
- ③キャリアへのトナーの融着が少なく、耐久性が高い。
- ④感光体への外添剤付着による画像汚染がない。
- ⑤低エネルギー定着ができる。